

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-166711

(43)Date of publication of application : 09.07.1988

(51)Int.Cl.

C01B 33/02

(21)Application number : 61-314262

(71)Applicant : OSAKA TITANIUM SEIZO KK

(22)Date of filing : 26.12.1986

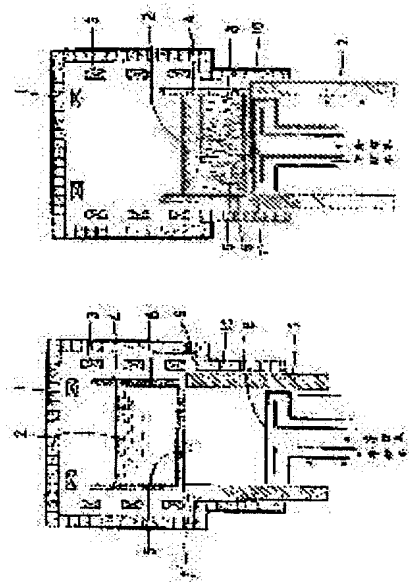
(72)Inventor : KANEKO KYOJIRO  
TAKAOKA NAOHIRO

## (54) PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE SILICON INGOT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a high-quality polycrystalline Si ingot having fixed qualities in high productivity, by dropping a water-cooled chill plate liftably attached to the lower part of a furnace with an open bottom while contacting the chill plate with the bottom of a mold charged with molten Si in the furnace and taking out the mold to the outside of the furnace.

**CONSTITUTION:** The interior of a furnace 1 is uniformly heated to 1,450° C by heaters 3 and maintained. When the interior of the furnace 1 reaches a thermally stationary state at the temperature, a chill plate 6 is raised from the lower part and brought into contact with the bottom 5 of a mold 4 having stored molten Si 2. After the contact, the temperature of the bottom is immediately dropped, the molten Si 2 is coagulated from the bottom 5 and the solidified layer of Si is formed from the bottom 5. Then temperature in the furnace 1 is lowered, the bottom 5 and the plate 6 together with an insulating material 7 are dropped while contacting the bottom with the plate, the mold 4 is taken out from the high-temperature furnace to the outside of the furnace and the bottom of the mold 4 is further cooled. Consequently, the ingot is solidified at a constant coagulating rate to give uniform polycrystalline Si ingot having large-amount production per unit time.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-166711

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月9日

C 01 B 33/02

E-7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 多結晶シリコン鑄塊の製造法

⑮ 特 願 昭61-314262

⑯ 出 願 昭61(1986)12月26日

⑰ 発 明 者 金子 恭 二 郎 兵庫県尼崎市東浜町1番地 大阪チタニウム製造株式会社  
内⑱ 発 明 者 高 岡 尚 宏 兵庫県尼崎市東浜町1番地 大阪チタニウム製造株式会社  
内⑲ 出 願 人 大阪チタニウム製造株式  
式会社 兵庫県尼崎市東浜町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 生形 元重 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

多結晶シリコン鑄塊の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 底部が開放した炉(1)の下方に昇降可能に水冷チルプレート(6)を配し、炉(1)内に支持された有底の鑄型(4)に対して水冷チルプレート(6)を、炉(1)内雰囲気を実質的に影響を与えない位置まで降下させた状態で、鑄型(4)内を溶解シリコン(2)で満たすとともに、炉(1)内をシリコン溶解温度以上の熱的安定状態に保持し、この状態から水冷チルプレート(6)を上昇させて鑄型(4)の底面(5)に接触させた後、水冷チルプレート(6)を鑄型(4)の底面(5)に接触させたまま降下させて、鑄型(4)を炉(1)底部より炉(1)外に引き出し、鑄型(4)内の溶解シリコン(2)に上向きの一方向凝固を生じさせることを特徴とする多結晶シリコン鑄塊の製造法。

(2) 溶解シリコン(2)の一方向凝固が不活性ガ

ス雰囲気中で行われることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の多結晶シリコン鑄塊の製造法。

(3) 水冷チルプレート(6)を降下させて鑄型(4)を炉(1)外に引き出す際に炉(1)内温度が制御されることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の多結晶シリコン鑄塊の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、鑄型内に満たされた溶融シリコンを鑄型の底部から積極的に導熱することによって、鑄型底から上向きに一方向凝固させる多結晶シリコン鑄塊の製造法に関する。

〔従来の技術〕

このような製造法は主に太陽電池用シリコン鑄塊の製造に用いられており、従来技術としては、るつぼを断熱チャンバー内に配置し、断熱チャンバー下方壁面を除去することにより、るつぼ底面より熱を排除する方法が特開昭60-103017号公報により知られている。しかしながら、こ

の鑄造法には下記の如き問題がある。

(発明が解決しようとする問題点)

第1に、鑄塊の冷却速度が遅く、鑄塊の単位時間当たりの生産量が少ない。

すなわち、断熱チャンバーの下方壁面を除去する方法が採用されているために、鑄型底面からの導熱は鑄型底面からの輻射しか期待できない。一般に輻射による熱量は、伝導によって伝わる熱量に比べ1/10程度あるいはそれより小さく、鑄塊を十分な速度で冷却することは不可能となる。その結果、18kgのシリコン鑄塊を製造するのに4時間の長い凝固時間を必要としていた。

第2に、鑄塊の凝固速度を一定に制御することが困難なために、鑄塊の品質にむらを生じる。

すなわち、除去する下方壁面の大きさが一定であるために、鑄型底面から輻射される熱量は、鑄塊の凝固が進行するにつれて低下する鑄型底面絶対温度の更に4乗に比例して小さくなる。この結果、鑄塊の凝固面移動速度は鑄塊の下部では速く、凝固が進行するにつれ鑄塊の上部では次第に遅く

なる。そして、鑄塊全体を一定な凝固速度で固化させることの困難なことが、凝固中の熱履歴に品質が敏感に左右される半導体材料の製造法では大きな問題となる。

本発明の目的は、これらの問題点を解決して、高品質でしかも品質の一定した多結晶シリコン鑄塊を生産性よく製造できる方法を提供することにある。

また、多結晶シリコン鑄塊を製造する場合、生産能率から考えると、底面に対して高さの大きい鑄塊をつくることが望まれる。しかし、このような鑄塊は、前述したように、鑄塊下部と鑄塊上部の凝固速度のちがい、およびそれによって生じる鑄塊各部の熱履歴のちがいによって、半導体物性が敏感に変化することから、品質確保が難しい。

本発明の今一つの目的は、底面に対して高さの大きい鑄塊を品質よく製造できる方法を提供することにある。具体的には、底面が正方形としてその一辺に対する高さの比が2/3以上の塊状シリコンの製造を可能とすることである。

3

(問題点を解決するための手段)

本発明は、多結晶シリコン鑄塊の製造に水冷チルプレートを導入したものである。

水冷チルプレートを利用して一方向凝固鑄塊を製造する方法としては、ニッケル基超耐熱合金(A110y444)についての例が、「金属」1986年3月号P. 11~16により公知である。

この方法は、第3図に示されるように、底面が開放された鑄型12を水冷チルプレートとしての水冷鋼板13上にのせ、鑄型加熱炉14内を注湯金属の融点以上の温度に加熱保持した状態で溶湯を鑄込み、その後、鑄型12を水冷鋼板13とともに加熱炉14から下方へ引き出すことにより溶湯に一方向凝固を与えるものである。他への適用性としては、水冷鋼板13上に直接溶湯を鑄込み凝固が急激であるため、組織形成が容易で安定な材料に対してしか適用できず、材料形状も図示のように底面積に対して高さの大きいものに限定される。

5

4

しかるに、多結晶シリコンの場合はデリケートな温度制御が必要で、一方向に良好な凝固組織を生長させることは、ニッケル基合金の場合と比べて非常に難しい。

すなわち、シリコンは結晶構造が原子間の共有結合からなり、ニッケル等金属の金属結合に比べて原子間配向に選択性が高いため、大粒径の結晶を安定して成長させるには金属に比べてより大きな温度勾配を与えて、かつ温度勾配の大きさの変動をはるかに小さくする必要がある。

その上、単位重量当りの材料原価が高く不良部分が生じたからといってこれを簡単に切除することはできないので、凝固方向の全長で良好な組織が求められる。

このようなことから、製品形状は底面が正方形として、その一辺に対する高さの比が1程度までのものに限られる。

したがって、第3図に示した水冷チルプレート法では多結晶シリコンを歩留りよく鑄造することは不可能である。

6

本発明は鋭意工夫により、多結晶シリコンの製造に対して水冷チルプレート法の適用を可能ならしめ、これによって前述の従来方法（特開昭60-103017号公報）における問題点を全て解決したものである。

本発明法の特徴とするところは、第1図および第2図に示されるように、底部が開放した炉1の下方に昇降可能に水冷チルプレート6を配し、炉1内に支持された有底の鑄型4に対して水冷チルプレート6を、炉1内雰囲気を実質的に影響を与えない位置まで降下させた状態で、鑄型4内を溶解シリコン2で満たすとともに、炉1内をシリコン溶解温度以上の熱的安定状態に保持し、この状態から水冷チルプレート6を上昇させて鑄型4の底面5に接触させた後、水冷チルプレート6を鑄型4の底面5に接触させたまま降下させて鑄型4を炉1底部より炉1外に引き出し、鑄型4内の溶解シリコン2に上向きの一方向凝固を生じさせる点にある。

このような一方向凝固は、外気から遮断された

容器内で不活性ガス雰囲気下において行われてもよい。

#### （作用）

本発明法によれば、鑄塊の凝固速度を非常に速くすることが可能で、鑄塊の単位時間当りの生産重量を多くすることができる。

すなわち、鑄塊の冷却速度は鑄型底面5から流出する単位時間当りの熱量の大きさによって決まるので、鑄型4の底面5に直接に水冷チルプレート6を接触させれば、単なる輻射による熱の流出に比較して、流出熱量は大きくなり、冷却速度もこれに比例する。

この場合、鑄型4の底面5と水冷チルプレート6との接触面積を大きくすることが、鑄塊の冷却速度を速くするためにさらに有効である。

また、鑄型4の広い範囲の底面5を水冷チルプレート6と接触させた場合、鑄塊の太陽電池としての品質を向上するためにも有効である。

鑄型底面5を広い範囲で冷却すれば結晶の成長が鑄型底面5の全面から垂直方向に向かい、多結

7

晶太陽電池基板では、凝固後の鑄塊を結晶成長方向に対して垂直に切り出せば、切り出された基板は結晶粒界をもっとも少なく含む結晶配向を与える。結晶粒界は結晶の乱れた部分であり、太陽電池作製時のP-n接合部の不整を作る原因になり易い。

本発明法では又、凝固開始前に水冷チルプレート6が鑄型底から十分に離れた場所に置かれているので、鑄型4の底部を不要に冷やすことがなく、これによって凝固開始前の溶解シリコンを一様温度の溶解状態にすることができる。このように凝固開始前の鑄型4内の温度が水冷チルプレート6を設置しても高温状態に保てる機能が、鑄塊を凝固させてからの鑄塊品質の均質化と大きな冷却速度を達成できる要素になっている。

さらに本発明法によれば、炉1内温度制御と鑄型4降下速度制御との組合せで鑄塊の凝固速度が調整されるので、この凝固速度を制御することが可能かつ容易となり、こうすることによって鑄塊の品質を高精度に制御できる。

8

#### （実施例）

まず、本発明法の実施に通じた装置の説明を第1図および第2図により行う。第1図は鑄型4の底面5に水冷チルプレート6を接触させる前の段階、第2図は接触後、鑄型4とともに水冷チルプレート6を降下させている段階を示している。

炉1は均熱炉であって、図示していない支持手段に支持固定され、内側に加熱体3を備え、底部が開放した構造となっている。

炉1底部の開放部には筒状の延長部10が備わり、その内側に筒状の断熱体7が昇降可能に配設され、更にその内側で水冷チルプレート6が昇降するようになっている。

断熱体7は、鑄型4の支持体である一方、水冷チルプレート6が上昇する前の段階において鑄型4の底面5と水冷チルプレート6との間の空間に炉1内の熱が吸収されるのをその上縁部7'により効果的に防止する。更に、水冷チルプレート6が上昇した後の凝固進行段階にあっては、炉1内下部の温度降下を防止し、未凝固の溶解シリコン

2の温度降下を防ぐ。これらは溶解シリコン2の凝固速度制御精度を高める上で効果的に働き、品質向上に寄与する。また、水冷チルプレート6の初期停止位置を高くすることができ、そのストロークを短縮することが可能となる。

断熱体7を設けない場合、このストロークを長くとり、かつ断熱体7に代る鑄型2の支持体を設ける必要がある。

断熱体7としては、熱伝導率を小さくした、グラファイト質整形体等が好ましい。

なお、水冷チルプレート6、断熱体7のいずれのストロークも、炉1内に鑄型4を出し入れする際の阻げにならないように設定されることは言うまでもない。

第1図および第2図の装置を使用した本発明法の手順を温度制御を中心にして以下に説明する。

炉1内の温度はシリコンの溶解温度(1415℃)以上が必要であるが、高すぎると熱経済性を悪化させるので通常は1500℃以下とするのがよく、ここでは後記する理由により1450℃を

## 1 1

から垂直方向に測定した結果は、鑄型底面5で1415℃を示しているほかは、1450℃を指示していた。

このことから、炉1内温度を1450℃未満に設定した場合には、鑄型4の底部5で1415℃未満になり、この温度はシリコンの溶解温度(1415℃)よりも低いために、鑄型底のシリコンの一部がすでに固化する。よって、今回の炉1内目標温度は1450℃にした。こうすれば鑄型4内のシリコンを全部溶解することが可能である。

そして、炉1内が1450℃で熱的な定常状態に達したとき、水冷チルプレート6を下方から上昇させて鑄型底面5と接触させる。接触後、直ちに鑄型底面5の温度が下降して溶解シリコン2が鑄型底から凝固を開始し、鑄型底から薄いシリコンの固化層が生成する。

ただし、この状態を変化させなければ、固化層の進行速度は急激に小さくなる。これは炉1内が1450℃に保持されて溶解したシリコンの温度が高いために溶解シリコン2のもつ潜熱が大きく、

目標とした。

手順としてはまず、水冷チルプレート6、断熱体7ともに炉1外に降下させ、断熱体7の上に鑄型4を載せた後、断熱体7を上昇させて鑄型4を炉1内に装入する。

次に、炉1内に均等間隔で配置された複数個の発熱体3によって1450℃の均一な温度に加熱保持される。このとき、水冷チルプレート6は炉1内に熱影響を実質的に与えない位置まで降下させておく必要がある。

鑄型4は内面に耐火性の粉末層8を塗布形成し、内部に溶解シリコン2を收容している。鑄型4内の溶解シリコン2は溶解した状態で鑄型4に注入されたか、あるいは塊状の固体シリコンが装入されたのであれば、これを溶解して1450℃の均一温度にしたものである。

このとき、鑄型底の中心を通る垂直方向に温度測定用の複数本の熱電対を鑄型4の底面5から溶解シリコン2の表面まで等間隔に熱電対保護管を用いて設置して、溶解シリコン2の温度を鑄型底

## 1 2

面5を通して鑄型底面5から流出する熱量が大きな凝固速度を保つためには不十分であるためである。

よって、さらに鑄塊を上向きに固化させ結晶成長させるために、炉1内温度を低下させ、かつ鑄型底面5と水冷チルプレート6を接触させたまま断熱体7も降下させ、高温の炉1から鑄型4を炉外に引き出して鑄型4の下部をさらに冷却させることが必要となる。この一連の凝固過程では、つぎのような冷却条件を与えることによって、凝固速度を一定にすることができる。

すなわち、炉1内の温度を1450℃から1415℃まで直線的に凝固終了の時間までに下降させ、同時に、水冷チルプレート6および断熱体7の下降速度、すなわち鑄型4の炉1からの引出し速度として、凝固終了時の鑄塊の表面の高さが炉1の炉床面の高さと同じになる一定の速度を与えるのである。

このような操作によって鑄塊は一定の凝固速度で固化し、これは先述した鑄型底の中心を通る垂

直方向に設置した複数本の熱電対の温度測定によって確認することができる。

以上のような手順によって、単位時間当りの生産重量が多く、かつ均質な鋳塊を作ることができる。

次に、本発明法を以上の手順により実際に実施した結果を述べる。

高純度の炭素およびフェルト状の炭素材によって内張りした炉1の中には、4つの側面の上中下の三段および上面に板状の炭素質の発熱体3を配置した。鋳型4は高純度炭素材から出来ており、幅が内寸で33cm、高さが27cmの寸法をもち、側面および底面の厚さはそれぞれ4cmであった。

この鋳型4の内面には窒化珪素の粉末からなるコーティング層8を塗布してP型1Ω・cmのドーパを含む60kgの溶解シリコン2を満たした。

また鋳型底の中心を通る垂直線上には高純度石英管を熱電対用保護管として10本の白金-白金、ロジウムの熱電対を鋳型底を起点として25mm間隔で設置した。

## 15

4も毎分1.3mmの割合で下降させて炉1から引き出した。

このようにして鋳塊の凝固を進行させた結果、鋳型底の中心を通る垂直方向に等間隔で設置した熱電対の温度指示は毎分1.3mmの速度で凝固が進行していることを示し、60kgの鋳塊が3時間で凝固終了した。

凝固終了後の鋳塊を常温まで冷却して切り出したところ、結晶の成長方向は鋳型底面5から垂直になっており、結晶粒径も1~5mmと大きく、平均で2mmに達した。この粒径は太陽電池用の多結晶基板として十分な大きさであり、鋳塊の各部分から結晶成長方向に対して垂直に切り出した幅10cm×10cm、厚さ400μmの基板を太陽電池に供したところ、各部分の基板とも光電変換効率が13%を超えた。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明法によれば多結晶シリコン鋳塊の製造において、大きな重量の鋳塊を製造する場合にも鋳型の底面を広い

鋳型4の底面5と接触する水冷チルプレート6は幅が30cmあり、厚さが8cm材質がグラファイト質整形体の断熱体7の下方、鋳型底面5からの距離40cmの場所を初期停止位置とした。

炉1内を1450℃に設定したときの熱的な定常状態下では溶解シリコン2の各場所の温度は、鋳型4の底面5で1415℃を指示したが、他の熱電対の場所では1450℃を示した。

この熱的な定常状態に達した後に、断熱体7を降下させて鋳型4の底面5の高さが炉1の炉床面9と同一の高さになるまで速やかに移動させた。鋳型底面5の高さと炉床面9の高さが同一になった時、水冷チルプレート6を下方から速やかに上昇させて鋳型底面5と接触させた。接触すると直ちに溶解シリコン2中の鋳型4の底に設置した熱電対の温度指示は下降を始め、鋳型底面5からシリコンの凝固が始まったことが解った。

また、水冷チルプレート6と鋳型底面5が接触すると同時に、炉1内の温度を1450℃から毎分0.2℃の割合で1415℃まで下降させ、鋳型

## 16

面積に渡って直接に水冷チルプレートと接触させることにより、効果的に冷却して大きな生産速度を得ることができる。更に、水冷チルプレートを予め降下させておくことによって、凝固開始前の炉内の温度降下を防止する一方、凝固開始後は炉内温度制御と鋳型を炉外に引き出すことによって凝固速度が効果的に制御され、製品の品質が大巾に高められる。

本発明法の実施の結果では、60kgのシリコン鋳塊を鋳型底面から完全に垂直方向に結晶成長させ、毎分1.3mmの凝固速度を保持しながら3時間で凝固終了させることができた。この鋳塊から得られた基板においても、鋳塊各部分で太陽電池の光電変換効率が13%を超えており、本発明法が生産性を高め、かつ均質、高品質な鋳塊を製造するのに有効であることがわかる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の実施例で用いた鋳塊製造装置を示した縦断面図で、第1図は凝固開始前の段階、第2図は凝固過程を示す。第3図

は一方向凝固法の従来例を示す模式断面図である。

1: 炉、2: 溶解シリコン、3: 発熱体、4: 鑄型、5: 鑄型4の底面、6: 水冷チルプレート、7: 断熱体。

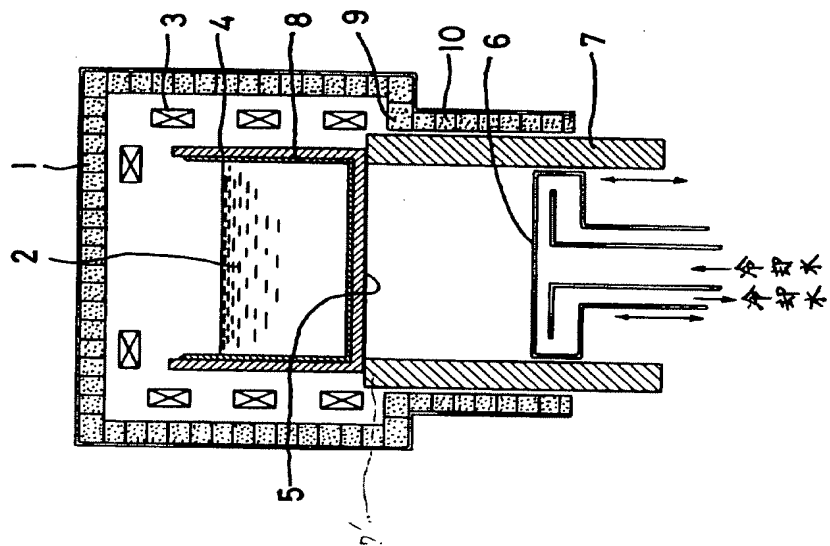
出 願 人 大阪チタニウム製造株式会社

代理人弁理士 生 形 元 重

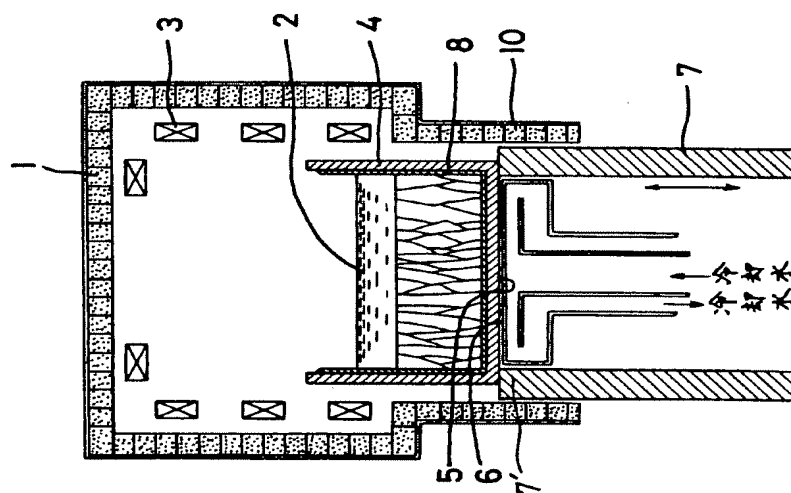
代理人弁理士 吉 田 正 二



第 1 図



第 2 図



第 3 図

